




## Verwendung von Emulgatoren

**Patent number:** DE19929962  
**Publication date:** 2001-01-11  
**Inventor:** PI-SUBIRANA RAFAEL (ES); LLOSAS BIGORRA JOAQUIM (ES); C ROQUETES MARIA ESCODA (ES)  
**Applicant:** COGNIS DEUTSCHLAND GMBH (DE)  
**Classification:**  
- international: C10C3/02  
- european: C10L1/32D  
**Application number:** DE19991029962 19990629  
**Priority number(s):** DE19991029962 19990629

**Also published as:**

 WO0100734 (A1)  
 EP1189990 (A1)  
 EP1189990 (B1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE19929962**

The invention relates to the utilization of emulsifiers containing: (a) fatty acid amidoamines and (b) cationic polymers for the production of aqueous bitumen emulsions.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 29 962 A 1**

⑤① Int. Cl.7:  
**C 10 C 3/02**

②① Aktenzeichen: 199 29 962.5  
②② Anmeldetag: 29. 6. 1999  
④③ Offenlegungstag: 11. 1. 2001

DE 199 29 962 A 1

⑦① Anmelder:  
Cognis Deutschland GmbH, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:  
Pi-Subirana, Rafael, Dr., Granollers, ES; Llosas  
Bigorra, Joaquim, Dr., Sabadell, ES; C/Roquetes,  
Maria Escoda, Barcelona, ES

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
DE 33 13 971 C2  
DD 2 91 330 A5  
FR 15 76 697 B  
US 53 62 314

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- ⑤④ Verwendung von Emulgatoren  
⑤⑦ Vorgeschlagen wird die Verwendung von Emulgatoren,  
enthaltend  
(a) Fettsäureamidoamine und  
(b) Kationpolymere  
zur Herstellung von wäßrigen Bitumenemulsionen.

DE 199 29 962 A 1

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Bitumenemulsionen und betrifft neue Emulgatoren zur Herstellung von Bitumenemulsionen sowie die Verwendung von Kationpolymeren als Zusatzstoffe zur Herstellung derartiger Zubereitungen.

## Stand der Technik

- 10 Bitumen stellt ein bei der schonenden Aufarbeitung von Erdöl gewonnenes dunkelfarbiges, halbfestes bis springhartes, schmelzbares, hochmolekulares Kohlenwasserstoffgemisch dar. Üblicherweise handelt es sich um kolloide Systeme, speziell Sole, die in einer öligen Grundmasse (Maltene) dunkle, harz- oder kohlenartige Teilchen mit molaren Massen im Bereich etwa 300 bis 3000 enthalten, welche als Asphaltene bezeichnet werden. Wäßrige Bitumenemulsionen werden  
 15 überwiegend im Straßenbau eingesetzt. Als Emulgatoren haben sich für diesen Zweck Diamine, beispielsweise N-Stearylpropylendiamin, oder Fettsäureamidoamine, wie z. B. Talgfettsäureamidopropylamin als geeignet erwiesen. Bei der Herstellung von Bitumenemulsionen lassen sich grundsätzlich zwei unterschiedliche Verfahrensformen unterscheiden: Soll der Bitumen vor Ort direkt verarbeitet werden, ist man daran interessiert, daß die offene Zeit, d. h. die Zeit bis zum Abbinden möglichst kurz ist. In der Praxis bedeutet dies, daß die Bitumenemulsion beim Kontakt mit den Füllstoffen  
 20 möglichst rasch brechen soll; man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer hohen Bruchgeschwindigkeit. Im zweiten Fall erfolgt die Herstellung der Bitumenemulsion im Werk, so daß man umgekehrt gerade an einer großen offenen Zeit interessiert ist, damit der Bitumen nicht während des Transportes abbindet. Hier wird also eine möglichst niedrige Bruchgeschwindigkeit gewünscht. Zur Charakterisierung der Bruchgeschwindigkeit einer Bitumenemulsion hat sich ein einfaches Testverfahren etabliert: Hierzu werden 100 g einer Bitumenemulsion unter starker Scherung solange  
 25 Füllstoffe zugesetzt, bis es zum Bruch der Emulsion, d. h. zur Abscheidung des Wassers kommt. Der Bruchindex berechnet sich dann aus dem Gewichtsverhältnis von zugesetztem Füllstoff zu Emulsion multipliziert mit dem Faktor 100. Je höher der Füllstoffanteil ist, um so "langsamer" ist die Emulsion, d. h. um so niedriger ist die Bruchgeschwindigkeit. Bisher besteht die einzige Möglichkeit, die Bruchgeschwindigkeit einer Bitumenemulsion grob durch die Art des Emulgators und dessen Menge zu steuern. Demzufolge hat die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, Emulgatoren zur Verteilung zu stellen, mit deren Hilfe man die Bruchgeschwindigkeit nach Bedarf einstellen kann.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von Emulgatoren, enthaltend

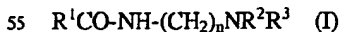
- 35 (a) Fettsäureamidoamine und  
 (b) Kationpolymere

zur Herstellung von wäßrigen Bitumenemulsionen.

- 40 Überraschenderweise wurde gefunden, daß der Zusatz von Kationpolymeren zu bekannten Emulgatoren vom Typ der Fettsäureamidoamine die Bruchgeschwindigkeit deutlich verzögert, so daß über die Menge der zugesetzten Polymere die Geschwindigkeit nach Belieben gesteuert werden kann. Durch den Zusatz der Kationpolymere ist es beispielsweise möglich, bei gleichem Gehalt an Amidoamin-Emulgator die Bruchgeschwindigkeit von schnell nach extrem langsam zu verändern, d. h. den Bruchindex signifikant zu erhöhen. Die Erfindung schließt dabei die Erkenntnis ein, daß die resultierenden Bitumenemulsionen bei gleichem Feststoffgehalt eine höhere Stabilität aufweisen, d. h. eine geringe Tendenz zur Sedimentation zeigen.

## Fettsäureamidoamine

- 50 Fettsäureamidoamine stellen bekannte Fettstoffe dar, die nach den einschlägigen Verfahren der organischen Chemie erhalten werden können. Vorzugsweise werden dabei Fettsäuren zusammen mit mehrwertigen Aminen kondensiert und das Reaktionswasser kontinuierlich aus dem Gleichgewicht entfernt. In der Regel folgen die Fettsäureamidoamine der Formel (I),



- in der  $R^1CO$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von 1 bis 10 steht. Typische Beispiele sind Fettsäureamidoamine, deren Fettsäurekomponente sich von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinsäure, Linsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen ableiten. Für die Kondensation mit den Fettsäuren kommen beispielsweise Ethylendiamin, N-Methylethylendiamin, N,N-Dimethylethylendiamin, Propylendiamin, N-Methylpropylendiamin, N,N-Dimethylpropylendiamin, Butylendiamin, N-Methylbutylendiamin, N,N-Dimethylbutylendiamin, Pentylendiamin, N-Methylpentylendiamin, N,N-Dimethylpentylendiamin, Hexylendiamin, N-Methylhexylendiamin, N,N-Dimethylhexylendiamin, Heptylendiamin, N-Methylheptylendiamin, N,N-Dimethylheptylendiamin, Octylendiamin, N-Methyloctylendiamin, N,N-Dimethyloctylendiamin, Nonylendiamin, N-Methylnonylendiamin, N,N-Dimethylnonylendiamin, Decylendiamin, N-Methyldecylendiamin, N,N-Dimethyldecylendiamin sowie deren Ge-

mische. Vorzugsweise setzt man Fettsäureamidoamine der Formel (I) ein, in der  $R^1CO$  für den Acylrest der Kokosfett-säure, der Talgfettsäure sowie der teilgehärteten Talgfettsäure und/oder  $R^2$  und  $R^3$  für Methyl und n für 3 steht.

#### Kationpolymere

Geeignete Kationpolymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z. B. eine quaternierte Hydroxy-ethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400<sup>®</sup> von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z. B. Luvi-quat<sup>®</sup> (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispiels-  
weise Lauryldimonium hydroxy propyl hydrolyzed collagen (Lamequat<sup>®</sup> LJ/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide,  
Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z. B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethy-  
laminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine<sup>®</sup>/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoni-  
umchlorid (Merquat<sup>®</sup> 550/Chemviron), Cholinaten, Polyaminopolymide, wie z. B. beschrieben in der FR 2252840 A  
sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan,  
gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z. B. Dibrombutan mit Bis-  
dialkylaminen, wie z. B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z. B. Jaguar<sup>®</sup> CBS, Jaguar<sup>®</sup> G-17,  
Jaguar<sup>®</sup> C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z. B. Mirapol<sup>®</sup> A-15, Mirapol<sup>®</sup> AD-1,  
Mirapol<sup>®</sup> AZ-1 der Firma Miranol. Ferner können auch Polymere auf Basis von Adipinsäure und Diethylentriamin ein-  
gesetzt werden, welche mit Dimethylsulfat oder Methylchlorid quaterniert und unter der Bezeichnung Fibrabon<sup>®</sup> im  
Handel erhältlich sind. Vorzugsweise setzt man Kationpolymere ein, die als Monomer oder Co-Monomer Acrylsäure  
und/oder Methacrylsäure oder deren Amide enthalten. Im Sinne der Erfindung ist es möglich, die Fettsäureamidoamine  
und die Kationpolymere – jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt – im Gewichtsverhältnis 99,9 : 0,1 bis 50 : 50 einzu-  
setzen. Die Einsatzmenge der Kationpolymere richtet sich danach, welche Bruchgeschwindigkeit eingestellt werden soll.  
Dabei gilt es zu beachten, daß die Geschwindigkeit mit der Menge der Kationpolymere in erster Näherung abnimmt.  
Eine deutliche Beeinflussung der Bruchgeschwindigkeit beobachtet man bei einem Einsatzverhältnis von 95 : 5, wäh-  
rend oberhalb eines Verhältnisses 80 : 20 der Effekt abzuklingen beginnt. Der Einsatzbereich 95 : 5 bis 80 : 20 und ins-  
besondere 90 : 10 bis 85 : 15 ist daher besonders bevorzugt.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

In der Regel werden die Emulgatoren in Mengen von 0,15 bis 1 Gew.-% – bezogen auf die Bitumenemulsionen – ein-  
gesetzt. Zur Herstellung der Emulsionen legt man vorzugsweise die wäßrige Emulgatorlösung und den Bitumen aus se-  
paraten Tanks in eine Mischapparatur vor, in der die Homogenisierung unter starker Scherung erfolgt. Für diesen Zweck  
eignen sich beispielsweise ein Ultra-Turrax oder eine Kolloidmühle. Die Emulgatoren werden üblicherweise auf 50 bis  
70°C temperiert, während der Bitumen aus Gründen der Verarbeitbar- und Pumpbarkeit Temperaturen oberhalb von  
120 und vorzugsweise von 140 bis 150°C aufweist. Die resultierende Emulsion weist in der Regel eine Mischtemperatur  
im Bereich von 60 bis 90°C auf.

Der Zusatz von Kationpolymeren zu Bitumenemulsionen erlaubt die Kontrolle der Bruchgeschwindigkeit, d. h. die  
Einstellung eines definierten Bruchindizes, und führt zu einer Verbesserung der Stabilität der Emulsionen. Ein weiterer  
Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung von Kationpolymeren als Hilfsmittel zur Herstellung von Bitu-  
menemulsionen, in denen sie – vorzugsweise zusammen mit Fettsäureamidoaminen – in Mengen von 0,05 bis 0,5 und  
insbesondere 0,1 bis 0,2 Gew.-% – bezogen auf die Emulsionen – enthalten sein können.

#### Beispiele

##### Beispiel H1

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Destillationsaufsatz wurden bei 70°C 540 g (2 Mol)  
Talgfett-säure und 1 g Hypophosphorsäure vorgelegt. Die Temperatur wurde bis auf 140°C gesteigert und dann innerhalb  
von 2 h portionsweise 218 g (2,1 Mol) Dimethylaminopropylamin (DAPA) zugegeben. Anschließend wurde die Mi-  
schung 3 h bei 200°C gehalten und das Kondensationswasser kontinuierlich abgetrennt, bis das Reaktionsprodukt eine  
Säurezahl unter 5 mg KOH/g aufwies. Danach wurde die Temperatur auf 160°C zurückgenommen und nicht umgesetzt-  
tes DAPA im Vakuum abdestilliert.

##### Beispiel 2

Zur Herstellung der wäßrigen Emulgatorphase wurden die gewünschten Mengen des Amidoamins und des Kationpo-  
lymers (A = Acrylamid-Diallylammoniumchlorid-Copolymer; B = Acrylamid-Acrylcholinat-Copolymer) bei etwa 45°C  
in einer Wasserphase dispergiert, die durch Zugabe von Salzsäure auf einen pH-Wert von 1,5 eingestellt wurde. Die Her-  
stellung der Bitumenemulsionen erfolgte dann in einer Pilotanlage der Firma Atomix. Hierzu wurden die wäßrigen  
Emulgatoren (56°C) und der Bitumen (140°C) in zwei verschiedenen Tanks vorgelegt und unter starker Scherung  
(9.000 Upm) mit Hilfe einer Kolloidmühle kontinuierlich vermischt (Temperatur der Mischung: 75°C). Die Ergebnisse  
sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bei der Bruchgeschwindigkeit wurde zwischen "s" (= schnell) und "l" (= langsam)  
unterschieden. In der Zeile "Füllstoffmenge" ist die Menge Füllstoff angegeben, die der Emulsion bis zum Bruch zuge-  
setzt werden konnte. Der Trockenrückstand der Emulsionen wurde nach einer Behandlung von 2 h bei 105°C und 1 h bei  
163°C bestimmt. Die Beispiele 1 bis 8 sind erfindungsgemäß, Beispiel V1 dient zum Vergleich.

Tabelle 1

Bitumenemulsionen (Mengenangaben als Gew.-%)

Zusammensetzung / Performance	V1	1	2	3	4	5	6	7	8
Emulgatormenge, gesamt	0,50	0,50	0,50	0,75	0,75	0,50	0,50	0,75	0,75
- Amidoamin gemäß Bsp. H1	100	85	92,5	92,5	85	92,5	85	85	92,5
- Kationpolymer A	0	15	-	7,5	-	7,5	-	15	7,5
- Kationpolymer B	-	-	7,5	-	15	-	15	-	-
Bruchgeschwindigkeit	s	1	1	1	1	1	1	1	1
Füllstoffmenge [g]	77	114	121	136	206	109	141	172	196
Sedimentation nach 7 d [%]	1,3	1,3	1,3	0,4	0,2	nb	nb	1,1	nb
Trockenrückstand [Gew.-%]	59,2	58,9	59,2	59,4	61,4	58,9	58,9	59,7	61,0

## Patentansprüche

1. Verwendung von Emulgatoren, enthaltend
  - (a) Fettsäureamidoamine und
  - (b) Kationpolymere
 zur Herstellung von wäßrigen Bitumenemulsionen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureamidoamine einsetzt, die der Formel (I) folgen,



in der  $R^1CO$  für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und  $n$  für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureamidoamine der Formel (I) einsetzt, in der  $R^1CO$  für den Acylrest der Kokosfettsäure, der Talgfettsäure sowie der teilgehärteten Talgfettsäure steht.

4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureamidoamine der Formel (I) einsetzt, in der  $R^2$  und  $R^3$  für Methyl und  $n$  für 3 steht.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Kationpolymere einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von quaternierten Hydroxyethylcellulosen, kationischen Stärken, Copolymeren von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierten Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymeren, Kondensationsprodukten von Polyglycolen und Aminen, quaternierten Kollagenpolypeptiden, quaternierten Weizenpolypeptiden, Polyethylenimininen, kationischen Siliconpolymeren, Copolymeren der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin, Copolymeren der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid, Cholinaten, Polyaminopolyamiden sowie deren vernetzten wasserlöslichen Polymeren, kationischen Chitinderivaten, Kondensationsprodukten aus Dihalogenalkylen mit Bisdialkylaminen, kationischem Guar-Gum, quaternierten Ammoniumsalz-Polymeren, quaternierte Polyamide auf Basis von Adipinsäure und Diethylentriamin sowie deren Gemischen.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Kationpolymere einsetzt, die als Monomer oder Co-Monomer (Meth-)Acrylsäure oder deren Amide enthalten.

7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettsäureamidoamine und die Kationpolymere – jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt – im Gewichtsverhältnis 99,9 : 0,1 bis 50 : 50 einsetzt.

8. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettsäureamidoamine und die Kationpolymere – jeweils bezogen auf den Feststoffgehalt – im Gewichtsverhältnis 95 : 5 bis 80 : 20 einsetzt.

9. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Emulgatoren in Mengen von 0,15 bis 1 Gew.-% – bezogen auf die Bitumenemulsionen – einsetzt.

10. Verwendung von Kationpolymeren als Hilfsstoffe zur Herstellung von Bitumenemulsionen.